

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   3 月 2 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 9 0 1 1 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 9 0 1 1 9 ]

REC'D 13 MAY 2004

WIPO            PCT

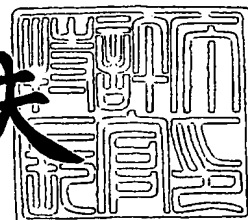
出   願   人            株式会社ブリヂストン  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   4 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 23909B033

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B60C 1/00

【発明の名称】 変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物及びタイヤ

【請求項の数】 18

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 三上 智志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 藤野 健太郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 小澤 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 鈴木 朗

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン



## 【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700653

【プルーフの要否】 要



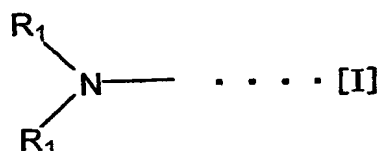
【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物及びタイヤ

### 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一般式 [I]

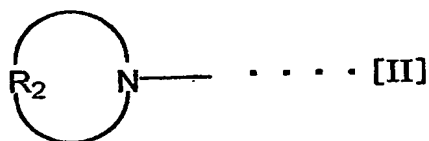
【化1】



(式中、各々のR<sub>1</sub>は、独立して、1～12の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキル基を示す。)

で表されるジアルキル又はジシクロアルキルアミノ基、または一般式 [II]

【化2】



(式中、R<sub>2</sub>は、3～16のメチレン基を有するアルキレン、置換アルキレン、オキシ-またはN-アルキルアミノ-アルキレン基を示す。)

で表される環状アミノ基からなる群からなる少なくとも一種の官能基を有するポリマー鎖を含む共役ジエン系重合体を10質量%以上含むゴム成分100質量部に対して、(B)カーボンブラックを20質量部以上および(C)多環芳香族化合物(PCA)が、1.0質量部以下であることを特徴とする変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物。

【請求項 2】 前記共役ジエン系重合体が、ブタジエンとビニル芳香族化合物との共重合体またはブタジエンの単独重合体である請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 3】 プタジエン部のビニル結合量が、25%以下である請求項 2 記載のゴム組成物。



【請求項 4】 共重合体成分であるビニル芳香族化合物の結合量が、10 質量%以下である請求項 2 又は 3 記載のゴム組成物。

【請求項 5】 共重合体成分であるビニル芳香族化合物が、スチレンである請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 6】 共役ジエン系重合体がポリブタジエンである請求項 2 又は 3 記載のゴム組成物。

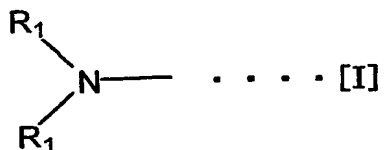
【請求項 7】 共役ジエン系重合体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が、 $-50^{\circ}\text{C}$  以下である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 8】 前記 [I] 式の  $R_1$  が、メチル、エチル、ブチル、オクチル、シクロヘキシル、3-フェニル-1-プロピル又はイソブチルである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 9】 前記 [II] 式の  $R_2$  が、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オキシジエチレン、N-アルキルアザジエチレン、ドデカメチレン又はヘキサデカメチレンである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のゴム組成物。

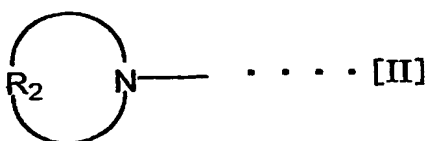
【請求項 10】 (D) 炭化水素溶媒中で 1 種以上のアニオン重合可能モノマー類の溶液を生じさせ、そして一般式  $(AM)_x Li (Q)_y$  [式中、 $y$  は、0 または約 0.5 から 3 であり、 $Q$  は、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、 $AM$  は、一般式 [I]

【化 3】



(式中、 $R_1$  は、前記に同じ。) 又は一般式 [II]

【化 4】



(式中、 $R_2$  は、前記に同じ。)



で表されるリチオアミンと (E) 有機アルカリ金属化合物の混合物を用いて上記モノマーを重合させ、前記共役ジエン系重合体とした請求項 1～9 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 11】 さらに、前記共役ジエン系重合体が、アミノ基からなる少なくとも 1 種の官能基を有し、カップリング剤 ( $R_3$ )  $aZ Xb$  [ここで、Z は錫またはケイ素であり、 $R_3$  は 1 から 20 個の炭素原子を有するアルキル、3 から 20 個の炭素原子を有するシクロアルキル、6 から 20 個の炭素原子を有するアリール、および 7 から 20 個の炭素原子を有するアラルキルから成る群から選択され、X は塩素または臭素であり、a は 0 から 3 であり、b は 1 から 4 であるが、ここで、 $a + b = 4$  である] から誘導される少なくとも 1 種の錫-炭素結合を有する請求項 1～10 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 12】 前記共役ジエン系重合体を含むゴム成分 100 質量部中に、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムを 20 質量%以上含む請求項 1～11 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 13】 前記 (B) 成分であるカーボンブラックの窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) が  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である請求項 1～12 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 14】 前記共役ジエン系重合体を含むゴム成分 100 質量部に対して、(C) 成分である PCA が軟化剤由来のものである請求項 1～13 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 15】 加硫後のゴム組成物のアセトン-クロロホルム抽出分が、前記加硫ゴム組成物の質量に対して、20 質量%以下である請求項 1～14 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 16】 請求項 1～15 のいずれかに記載のゴム組成物を適用したことを特徴とするタイヤ。

【請求項 17】 前記ゴム組成物をトレッドに適用した請求項 16 記載のタイヤ。

【請求項 18】 前記タイヤが重荷重タイヤである請求項 16 又は 17 記載のタイヤ。



**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物及びタイヤに関する。さらに詳しくは、本発明は、カーボンブラックとの相互作用を高め、良好な耐摩耗性を有すると共に、特に優れた低発熱性（低ヒステリシスロス性）を有する変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物及びそれを適用した重荷重用タイヤに関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、ゴム補強用充填材としては、カーボンブラックが多用されている。これは、カーボンブラックが他の充填材に比べて、高い補強性と優れた耐摩耗性を付与しうるからである。一方、近年の省エネルギーの社会的な要請及び環境問題への関心の高まりによって、自動車の低燃費化、それに伴いタイヤ用ゴム組成物の低発熱化に関する要望も益々高まってきている。その手段として、カーボンブラックの充填量減量、あるいは大粒径のカーボンブラックの使用が考えられるが、いずれの場合も、補強性、耐摩耗性、湿潤路面でのグリップ性が低下するのを免れないことが知られている。他方、低発熱性と湿潤路面でのグリップ性を両立させる充填材として、含水ケイ酸（湿式シリカ）が知られており（例えば、特許文献1～5参照）、数多くの研究開発がなされている。

**【0003】**

しかしながら、シリカは、その表面官能基であるシラノール基の水素結合により粒子同士が凝集する傾向にあり、ゴム中へのシリカ粒子の分散を良くするために混練時間を長くする必要がある。また、ゴム中へのシリカ粒子の分散が不十分のためゴム組成物のムーニー粘度が高くなり、押出しなどの加工性に劣るなどの欠点を有していた。さらに、シリカ粒子の表面が酸性であることから、加硫促進剤として使用される塩基性物質を吸着し、ゴム組成物の加硫が十分に行われず、弾性率が上がらないという欠点を有していた。上記欠点を改良するために、シランカップリング剤が開発されたが、依然として、シリカ粒子の分散は十分なレベ



ルに達しておらず、特に、工業的に良好なシリカ粒子の分散を得ることは困難であった。

#### 【0004】

ところで、発熱性の低いゴム組成物を得るために、これまで、ゴム組成物に使用する充填材の分散性を高める技術開発が数多くなされてきた。その中でも特に、有機リチウム化合物を用いたアニオン重合で得られるジエン系重合体、特にスチレンーブタジエン共重合体の重合活性末端を充填材と相互作用を持つ官能基にて修飾する方法が、最も一般的になりつつある。そして、前記した事情から、補強用充填材としてカーボンブラックを用いた系について、この技術を適用することが種々試みられている。

例えば、補強用充填材にカーボンブラックを用い、重合活性末端を四塩化錫などの錫化合物にて修飾する方法（例えば、特許文献6参照）、同様にカーボンブラックを用い、重合活性両末端を錫化合物にて修飾する方法（例えば特許文献7参照）、同様にカーボンブラックを用い、重合活性末端にアミノ基を導入する方法（例えば、特許文献8～11参照）などが挙げられる。

#### 【0005】

しながら、上記特許文献に見られる改良の多くは、スチレンーブタジエン共重合体に関して検討されたものであり、該共重合体は、低発熱性に関して改良効果は認められるが、重荷重用タイヤのトレッド等に適用する場合は、低発熱性に関して未だ充分であるとは言えない。

また、従来より、低発熱性及び耐摩耗性を改良するために、コバルト、ニッケル、ネオジュウム触媒から得られる高シスーポリブタジエンゴムが例えば天然ゴムとの併用などで使用されてきたが、特に、低発熱性に関しては、上記同様、未だ不十分であり、市場の要求を満足するためには、更なる改良が必要である。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平3-252431号公報（第1頁）

##### 【特許文献2】

特開平6-248116号公報（第1頁）



**【特許文献 3】**

特開平 7-70369 号公報 (第 1 頁)

**【特許文献 4】**

特開平 8-245838 号公報 (第 1 頁)

**【特許文献 5】**

特開平 8-337687 号公報 (第 1 頁)

**【特許文献 6】**

特公平 5-87530 号公報 (第 1 頁)

**【特許文献 7】**

特開平 6-49279 号公報 (第 5 頁)

**【特許文献 8】**

特開昭 62-207342 号公報 (第 1 頁)

**【特許文献 9】**

特開平 6-199923 号公報 (第 1 頁)

**【特許文献 10】**

特開平 8-231658 号公報 (第 1 頁)

**【特許文献 11】**

特開平 8-225604 号公報 (第 1 頁)

**【0007】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、このような状況下で、カーボンブラックとの相互作用を高め、良好な耐摩耗性を有すると共に、特に優れた低発熱性（低ヒステリシスロス性）を有するゴム組成物を与える変性共役ジエン系重合体を用いた上記特性を有するゴム組成物及びタイヤ、特に、重荷重用タイヤを提供することを目的とするものである。

**【0008】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、ゴム組成物中に少なくとも一つの特定のアミノ基からなる官能基及び錫—炭素結合を分子末端又は鎖中に持つ多官能性共役ジエン系重合体、特に多官能性低シス—ポリブ



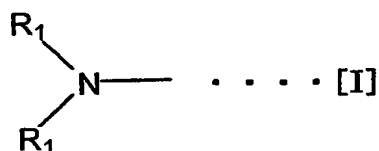
タジエンゴムと充填剤として高級カーボンブラック、さらにPCA含有量の少ない軟化剤を配合することにより、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

## 【0009】

すなわち、本発明は、

(1) (A) 一般式 [I]

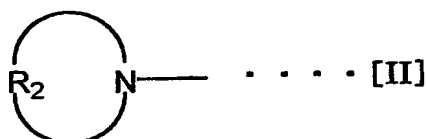
## 【化5】



(式中、各々の $R_1$ は、独立して、1～12の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキル基を示す。)

で表されるジアルキル又はジシクロアルキルアミノ基または一般式 [II]

## 【化6】



(式中、 $R_2$ は、3～16のメチレン基を有するアルキレン、置換アルキレン、オキシまたはN-アルキルアミノ-アルキレン基を示す。)

で表される環状アミノ基からなる群からなる少なくとも一種の官能基を有するポリマー鎖を含む共役ジエン系重合体を10質量%以上含むゴム成分100質量部に対して、(B)カーボンブラックを20質量部以上および(C)多環芳香族化合物(PCA)が1.0質量部以下であることを特徴とする変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物、

(2) 前記共役ジエン系重合体が、ブタジエンとビニル芳香族化合物との共重合体またはブタジエンの単独重合体である上記(1)のゴム組成物、

(3) ブタジエン部のビニル結合量が、25%以下である上記(2)のゴム組成物、

(4) 共重合体成分であるビニル芳香族化合物の結合量が、10質量%以下で



ある上記 (2) 又は (3) のゴム組成物、

(5) 共重合体成分であるビニル芳香族化合物が、スチレンである上記 (2) ~ (4) のゴム組成物、

(6) 共役ジエン系重合体がポリブタジエンである上記 (2) 又は (3) のゴム組成物。

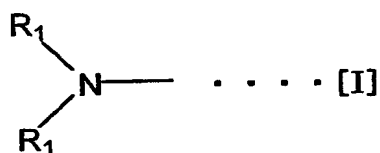
(7) 共役ジエン系重合体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が、 $-50^{\circ}\text{C}$  以下である上記 (1) ~ (6) のゴム組成物、

(8) 前記 [I] 式の  $R_1$  が、メチル、エチル、ブチル、オクチル、シクロヘキシル、3-フェニル-1-プロピル又はイソブチルである上記 (1) ~ (7) のゴム組成物、

(9) 前記 [II] 式の  $R_2$  が、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オキシジエチレン、N-アルキルアザジエチレン、ドデカメチレン又はヘキサデカメチレンである上記 (1) ~ (7) のゴム組成物。

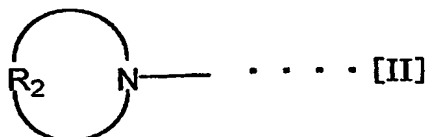
(10) (D) 炭化水素溶媒中で1種以上のアニオン重合可能モノマー類の溶液を生じさせ、そして一般式  $(AM)_L i (Q)_y$  [式中、 $y$  は、0 または約 0.5 から 3 であり、 $Q$  は、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、 $AM$  は、一般式 [I]

【化7】



(式中、 $R_1$  は、前記に同じ。) 又は一般式 [II]

【化8】



(式中、 $R_2$  は、前記に同じ。)]

で表されるリチオアミンと (E) 有機アルカリ金属化合物の混合物を用いて上記モノマーを重合させ、前記共役ジエン系重合体とした上記 (1) ~ (9) のゴム



組成物、

(11) さらに、前記共役ジエン系重合体が、アミノ基からなる少なくとも1種の官能基を有し、カップリング剤 ( $R_3$ )  $aZ Xb$  [ここで、Zは錫またはケイ素であり、 $R_3$ は1から20個の炭素原子を有するアルキル、3から20個の炭素原子を有するシクロアルキル、6から20個の炭素原子を有するアリール、および7から20個の炭素原子を有するアラルキルから成る群から選択され、Xは塩素または臭素であり、aは0から3であり、bは1から4であるが、ここで、 $a + b = 4$ である] から誘導される少なくとも1種の錫-炭素結合を有する上記

(1) ~ (10) のゴム組成物、

(12) 前記共役ジエン系共重合体を含むゴム成分100質量部中に、天然ゴム及び/又はポリイソプレンゴムを20質量%以上含む上記(1) ~ (11) のゴム組成物、

(13) 前記(B)成分であるカーボンブラックの窒素吸着比表面積 ( $N_2S A$ ) が  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である上記(1) ~ (12) のゴム組成物、

(14) 前記共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して、(C)成分であるPCAが軟化剤由来のものである上記(1) ~ (13) のゴム組成物、

(15) 加硫後のゴム組成物のアセトン-クロロフォルム抽出分が、前記加硫ゴム組成物の質量に対して、20質量%以下である上記(1) ~ (14) のゴム組成物、

(16) 上記(1) ~ (15) のゴム組成物を適用したことを特徴とするタイヤ。

(17) 前記ゴム組成物をトレッドに適用した上記(16)のタイヤ、及び

(18) 前記タイヤが重荷重タイヤである上記(16)又は(17)のタイヤ

、

を提供するものである。

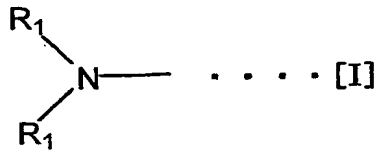
【0010】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の組成物は、(A)一般式 [I]



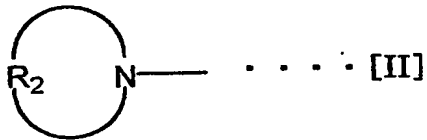
## 【化 9】



(式中、各々の  $R_1$  は、独立して、1～12 の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキル基を示す。)

で表されるジアルキル又はジシクロアルキルアミノ基または一般式 [II]

## 【化 10】



(式中、 $R_2$  は、3～16 のメチレン基を有するアルキレン、置換アルキレン、オキシまたは N-アルキルアミノ-アルキレン基を示す。)

で表される環状アミノ基からなる群からなる少なくとも一種の官能基を有するポリマー鎖を含む共役ジエン系重合体を 10 質量%以上含むゴム成分 100 質量部に対して、(B) カーボンブラックを 20 質量部以上および (C) 多環芳香族化合物 (PCA) を 1.0 質量%以下含有する軟化剤を配合することを特徴とする。

## 【0011】

本発明の組成物に用いられる共役ジエン系重合体の官能基である式 [I] で示されるアルキルアミノ基は、式中の  $R_1$  基が 1～12 の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキル基であれば特に制限はないが、メチル、エチル、ブチル、オクチル、シクロヘキシル、3-フェニル-1-プロピル及びイソブチルなどが好ましい例として挙げられる。式 [I] 中の各々の  $R_1$  は同じものであっても異なったものでもよい。

## 【0012】

さらに、本発明の組成物に用いられる共役ジエン系重合体の官能基である式 [II] で示される環状アミノ基は、式中の  $R_2$  基は、3 から 16 個のメチレン基を有する二価のアルキレン、ビシクロアルカン、置換アルキレン、オキシまたは



N-アルキルアミノアルキレン基であれば特に制限はない。

ここで置換アルキレン類には一置換から八置換されているアルキレン類が含まれる。好適な置換基は1から約12個の炭素原子を有する線状もしくは分枝アルキル、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、アリールおよびアラルキルである。好ましいR<sub>2</sub>基としては、トリメチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オキシジエチレン、N-アルキルアザジエチレンなどがあげられる。

#### 【0013】

また、該環状および二環状アミン類のアルキル、シクロアルキル、アリールおよびアラルキル置換体を含む環状アミン類の有用な例は数多く存在しており、これらに限定するものでないが、2-(2-エチルヘキシル)ピロリジン；3-(2-プロピル)ピロリジン；3,5-ビス(2-エチルヘキシル)ピペリジン；4-フェニルピペリジン；7-デシル-1-アザシクロトリデカン；3,3-ジメチル-1-アザシクロテトラデカン；4-ドデシル-1-アザシクロオクタン；4-(2-フェニルブチル)-1-アザシクロオクタン；3-エチル-5-シクロヘキシル-1-アザシクロヘプタン；4-ヘキシル-1-アザシクロヘプタン；9-イソアミル-1-アザシクロヘプタデカン；2-メチル-1-アザシクロヘプタデセ-9-エン；3-イソブチル-1-アザシクロドデカン；2-メチル-7-t-ブチル-1-アザシクロドデカン；5-ノニル-1-アザシクロドデカン；8-(4'-メチルフェニル)-5-ペンチル-3-アザビシクロ[5.4.0]ウンデカン；1-ブチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタン；8-エチル-3-アザビシクロ[3.2.1]オクタン；1-プロピル-3-アザビシクロ[3.2.2]ノナン；3-(t-ブチル)-7-アザビシクロ[4.3.0]ノナン；1,5,5-トリメチル-3-アザビシクロ[4.4.0]デカンなどが挙げられる。

#### 【0014】

また、ジアルキルアミノ基または環状アミノ基からなる群からなる少なくとも一種の官能基を有するポリマー鎖を含む共役ジエン系重合体（今後変性共役ジエン系重合体ということがある。）を、本発明のゴム組成物におけるゴム成分100質量部中に10質量%以上配合することが必要である。該変性共役ジエン系重



合体を10質量%配合することで優れた低発熱性を得ることができる。好ましくは、20～80質量%、さらに好ましくは30～65質量%である。該変性共役ジエン系重合体を上記範囲内に配合することでゴム組成物の耐摩耗性を維持し、優れた低発熱性を得ることができる。

さらに、変性共役ジエン系重合体の共役ジエン系モノマーの例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンおよび1, 3-ヘキサジエンが挙げられ、特に、1, 3-ブタジエンが好ましい。また、共重合体成分であるビニル芳香族化合物モノマーの例としては、スチレン、アルファメチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエンおよびビニルナフタレンが挙げられ、特にスチレンがこのましい。

さらに、変性共役ジエン系重合体は、共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体又は共役ジエンの単独重合体であってもよく、共役ジエンの単独重合体であるポリブタジエンが最も好ましい。また、共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体としては、スチレン-ブタジエン共重合体がこのましく、さらに、共重合体中のスチレン含量は、10質量%以下であることが好ましい。上記、変性共役ジエン系重合体のポリブタジエン部のビニル結合量は25%以下、好ましくは16%以下である。上記範囲内に、変性共役ジエン系重合体のスチレン含量及びブタジエン部のビニル結合量を限定することで、耐摩耗性がよく、低発熱性に優れた本発明のゴム組成物を得ることができる。

また、変性ジエン系共重合体のガラス転移温度は、-50℃以下であることが好ましい。

#### 【0015】

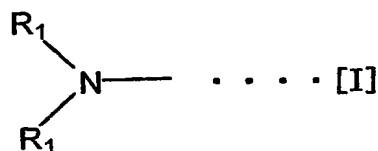
さらに、共役ジエン系重合体にジアルキルアミノ基または環状アミノ基からなる群からなる少なくとも一種の官能基を導入する方法としては、例えば、共役ジエン系重合体に結合した2-ヒドロキシ-1, 3-プロピレン基を有する有機基に環状アミノ基の中の少なくとも一つの窒素原子を介して結合させる方法（特開2001-131227号公報に詳述されている。）等もあるが、前述のリチオアミン（D）と有機アルカリ金属の混合物である触媒を用いて重合開始末端を環状アミノ基等で変性する方法が好ましく用いられる。



## 【0016】

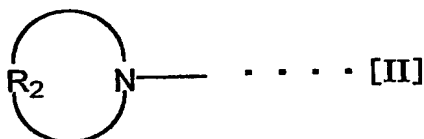
すなわち、(D) 炭化水素溶媒中で1種以上のアニオン重合可能モノマー類の溶液を生じさせ、そして一般式 (AM) Li (Q) y [式中、yは、0または約0.5から約3であり、Qは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、AMは、一般式 [I]

## 【化11】



(式中、R<sub>1</sub>は、前記に同じ。) 又は一般式 [II]

## 【化12】



(式中、R<sub>2</sub>は、前記に同じ。)]

で表されるリチオアミンと (E) 有機アルカリ金属化合物の混合物を用いて上記モノマーを重合させ、前記変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

## 【0017】

上記リチオアミン (D) は、一般式 (AM) Li (Q) y

(式中、Qは可溶化成分であり、(AM) はアルキル、ジアルキル、シクロアルキルまたはジシクロアルキルアミノ基か或は環状アミンであり、そしてyは0または0.5~3である) で表される。

上記 (Q) は可溶化成分であり、炭化水素、エーテル、アミンまたはそれらの混合物であってもよい。この (Q) 成分が存在すると、該開始剤が炭化水素溶媒に可溶になる。

また、(Q) 基には、3から約300の重合単位から成る重合度を有するジエンもしくはビニル芳香族のポリマー類またはコポリマー類が含まれる。上記ポリマー類には、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレンおよびそれらのコポリマー類が含まれる。(Q) の他の例には、極性リガンド、例えば、テトラ



ヒドロフラン (THF) およびテトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) が含まれる。

該 (AM) 成分はアミノ官能基を表し、例えば、ポリマーの開始部位または頭部に組み込まれることによって、官能性の少なくとも一つの基を末端を持ったポリマーが合成される。

#### 【0018】

可溶成分である (Q) が、エーテルまたはアミノ化合物である場合、(Q) の存在下、無水の非プロトン溶媒、例えばシクロヘキサンなどの中で官能化剤 AM-H の溶液を製造し、次に、この溶液に同じか或は同様な溶媒中の有機リチウム化合物を添加することにより、開始剤を生じさせることができる。

この有機リチウム化合物は、一般式  $RLi$  (式中、R は、1 から約 20 個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールおよびアラルキル、並びにジオレフィンおよびビニルアリールモノマー類から得られる 25 個以下の単位を有する短鎖長の低分子量ポリマー類から成る群から選択される。) で表される。

たとえば、代表的なアルキルとしては、n-ブチル、s-ブチル、メチル、エチル、イソプロピルなどが挙げられる。また、シクロアルキルにはシクロヘキシル、メンチルなどが挙げられ、アルケニルにはアリル、ビニルなどが好ましい例として挙げられる。

さらに、アリールおよびアラルキル基にはフェニル、ベンジル、オリゴ (スチリル) などが挙げられ、また、短鎖長ポリマー類には、適当なモノマーのオリゴマー化を有機リチウムで開始させることによって生じさせたオリゴ (ブタジエニル) 類、オリゴ (イソプレニル) 類、オリゴ (スチリル) 類などが挙げられる。有機リチウム化合物としては n-ブチルリチウムが好ましい。

#### 【0019】

また、開始剤系で用いる有機アルカリ金属化合物 (E) は、好適には、一般式  $R_4M$ 、 $R_5OM$ 、 $R_6C(O)OM$ 、 $R_7R_8NM$  および  $R_9SO_3M$  で表される化合物から成る群から選択され、ここで、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  および  $R_9$  の各々は、約 1 から約 12 個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケ



ニル、アリールまたはフェニルから成る群から選択される。この金属成分Mは、Na、K、RbまたはCsから成る群から選択される。好適にはMはNaまたはKである。

さらに、開始剤混合物は、好適には、該リチオアミン開始剤中のリチウム1当量当たり約0.5から約0.02当量から成る混合比で該有機アルカリ金属化合物を含有することが好ましい。

さらにまた、該開始剤混合物では重合が不均一にならないようにする補助としてキレート剤を用いることができる。有用なキレート剤には、例えばテトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、オキシラニル環状アセタール類および環状オリゴマー状オキシラニルアルカン類などが挙げられる。特に好ましくは、環状オリゴマー状オキシラニルアルカン類が挙げられる。

#### 【0020】

また、本発明のゴム組成物に用いられる変性共役ジエン系重合体の共役ジエンモノマーとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンおよび1,3-ヘキサジエンなどが挙げられ、芳香族ビニルモノマーとしては、スチレン、アルファメチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエンおよびビニルナフタレンなどが挙げられる。該変性共役ジエン系ポリマーとしては、ポリブタジエンが最も好ましく、また、該変性共役ジエン系ポリマーが、スチレン-ブタジエン共重合体の場合スチレン/1,3-ブタジエンモノマーの好ましい質量比は、10/90~0/100の範囲である。

また、重合溶媒としては、例えば種々のヘキサン類、ヘプタン類、オクタン類およびそれらの混合物などが用いられる。

#### 【0021】

さらに、優れた低発熱性得るために、前記共役ジエン系重合体が、アミノ基からなる少なくとも1種の官能基を有し、カップリング剤 (R<sub>3</sub>) aZ Xbから誘導される少なくとも1種の錫-炭素結合を有することが好ましい。ここで、Zは、錫、または珪素であり、Zが錫であることが好ましい。

#### 【0022】



$R_3$ は、1から20個の炭素原子を有するアルキル、3から20個の炭素原子を有するシクロアルキル、6から20個の炭素原子を有するアリール、または7から20個の炭素原子を有するアラルキルである。例えば、 $R_3$ には、メチル、エチル、*n*-ブチル、ネオフィル、シクロヘキシル、*n*-オクチル、2エチルヘキシルなどが含まれる。

#### 【0023】

Xは塩素または臭素であり、*a*は0から3であり、*b*は1から4であるが、ここで、 $a + b = 4$ である。

好ましいカップリング剤としては、四塩化錫、 $(R_3)SnCl_3$ 、 $(R_3)_2SnCl_2$ 、 $(R_3)_3SnCl$ などが挙げられ、四塩化錫が特に好ましい。

また、その他の変性剤も使用することができる。好ましい変性剤としては、カルボジイミド類、*N*-メチルピロリジノン、環状アミド類、環状尿素類、イソシアネート類および、シッフ塩基、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどが挙げられる。

#### 【0024】

本発明の組成物に用いられる一つの好適な変性ジエン系重合体は、少なくとも1種の官能基AMを含んでいるポリマーであり、ここで、AMは、アミンと有機リチウム化合物との反応生成物から誘導される。さらに、好適な変性ジエン系重合体は、この重合体がまた錫-炭素結合も有することで多官能性を示すポリマーであり、この錫-炭素結合は、例えば停止剤、カップリング剤または連結剤からなる変性剤から誘導することができる。

#### 【0025】

これらの上記変性剤を反応容器に加えた後、この容器を約1から約1000分間攪拌することで重合体が錫-炭素結合を有することができる。その結果として、補強用充填材であるカーボンブラック対してさらに大きな親和性を示し、カーボンブラックの分散を改良し優れた低発熱性を示す変性ジエン系重合体を得られる。

#### 【0026】

また、本発明のゴム組成物のゴム成分100質量部に対して(B)成分として



カーボンブラックを 20 質量部以上配合することが必要であり、さらに、30～70 質量部配合することが好ましい。カーボンブラック量を上記範囲にすることで、ゴム組成物の優れた低発熱性と耐摩耗性のバランスを取ることができる。

(B) 成分であるカーボンブラックの窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) が  $70\text{ m}^2/\text{g}$  以上であることが好ましい。カーボンブラックの窒素吸着比表面積を上記範囲にすることでゴム組成物の耐摩耗性を確保することができる。

カーボンブラックとしては、HAF ( $N_2SA: 83\text{ m}^2/\text{g}$ )、ISAF ( $N_2SA: 111\text{ m}^2/\text{g}$ )、SAF ( $N_2SA: 126\text{ m}^2/\text{g}$ ) が好ましく、ISAF 及び SAF が特に好ましい。

#### 【0027】

さらに、本発明のゴム組成物のゴム成分 100 質量部に対して必須成分として (C) 成分の多環芳香族化合物 (PCA) が 1.0 質量部以下である必要がある。好ましくは、0.5 質量部以下であり、最も好ましくは 0 質量部である。

軟化剤中の多環芳香族化合物 (PCA) の含有量は、望ましくは 0.6 質量% 以下、さらに望ましくは 0.3 質量% 以下である。

軟化剤の配合量は、上記ゴム成分 100 質量部に対して 15 質量部以下が好ましく、さらに好ましくは、1～10 質量部である。

本発明のゴム組成物は、低発熱性と耐摩耗性を高度にバランスさせる必要があり、耐摩耗性確保のためには、補強性の強い、例えば、ISAF 及び SAF クラスのカーボンを使用することが好ましいが、カーボンブラックの粒径が小さいほど、均一に分散させることは難しい。

その一つの改良手段として、本発明のゴム組成物は、重合体の末端にアミノ基からなる官能基、さらに、重合体の分子鎖中にまたは末端に、アミノ基とは異なる錫-炭素結合を有する、多官能性である変性ポリブタジエンを用いることで、カーボンブラックとの親和性を高め、カーボンブラックの分散を改良することで、低発熱性と耐摩耗性の両立を図ることができるが、更なる分散及び、作業性の改良のためには、軟化剤を配合することが必要である。

しかしながら、軟化剤中に含まれる多環芳香族化合物 (PCA) は、上記ゴム組成物の混練中に、ラジカルトラップ剤として働き、上記官能基からなる活性部



位をマスクするために折角の分散を改良する効果が損なわれる可能性がある。そのため、軟化剤中の多環芳香族化合物（PCA）は、できるだけ少ない方が好ましい。

そこで、軟化剤からPCA除去する方法としては、選択的に溶剤抽出する方法、水素化処理により方法などの二次的処理が行われる。PCA成分の低い軟化剤を使用することで、カーボンブラックの分散を損なうことなく、低発熱発性に優れた、高耐摩耗性のゴム組成物を得ることができる。

#### 【0028】

さらに、本発明のゴム組成物において、変性ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部中の一つのゴム成分として、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムを20質量%以上含むことが好ましい。さらに好ましくは40質量%以上である。

天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムを20質量%以上含むことで、ゴム組成物の、作業性、破壊特性及び低発熱性を改良し、耐摩耗性の低下を抑制する。

なお、性能バランス面からみて天然ゴムが好ましい。さらに、変性ポリブタジエンゴムと天然ゴムとのブレンド系では、カーボンブラックが、変性ポリブタジエン中に多く分配されるために、カーボンブラックの分散改良効果がより一層顕著に現れる。

また、本発明の組成物の効果を損なわない範囲で、ゴム組成物中にスチレンーブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、クロロプレンゴム及びブチルゴムなどの他のゴム成分を加えても良い、これらは単独でもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、本発明のタイヤに用いられるゴム組成物には、必要に応じて他のゴム配合剤、例えば硫黄、加硫促進剤、プロセスオイル、老化防止剤などを適宜配合できる。

#### 【0029】

さらに、本発明のゴム組成物の加硫後のアセトンークロロホルム抽出分が、前記加硫ゴム組成物の質量に対して、20質量%以下であることが好ましい。加硫後のアセトンークロロホルム抽出分が上記範囲を満足する事で、耐摩耗性お



よび低発熱性の優れたゴム組成物を得ることができる。

### 【0030】

本発明のゴム組成物は、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、本発明のタイヤ用部材として、タイヤトレッド部（キャップトレッドおよび／またはアンダートレッド）、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用部材として用いることができるが、特に耐摩耗性と低発熱性を高度にバランスさせた本発明の重荷重用タイヤのトレッド部（キャップトレッドおよび／またはアンダートレッド）のゴム組成物として好適に使用される。

### 【0031】

本発明のタイヤは、ゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて、上記のように各種薬品を含有させたゴム組成物が、未加硫の段階で各タイヤ用部材に押し出し加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

このようにして得られた本発明のタイヤは、発熱性に優れ、かつ耐摩耗性を著しく改善することができる。

また、本発明のタイヤは、その内部に空気や窒素などの気体を充填して用いることができる。

### 【0032】

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各種測定は下記の方法に従って行った。

〈共役ジエン系重合体の物性〉

(1) 重合体のミクロ構造

共役ジエンユニットにおけるビニル結合量（1,2-結合）及びスチレン含量は、 $^1\text{H-NMR}$ （日本電子製 Alpha 400 MHz NMR 装置、 $\text{CDCl}_3$  中）スペクトルにおける積分比より求めた。評価結果を第1表に示す。



## (2) 重合体のカップリング効率 (%)

カップリング効率については、ゲルパーメーションクロマトグラフィー (GPC) より得られるデータのうちで高分子量側のピークの面積比率を用いた。評価結果を第 1 表に示す。

## 【0033】

## 〈加硫ゴムの性能〉

(1)  $\text{Tan } \delta$ 

RHEOMETRICS 社製、Ares を用いて  $50^{\circ}\text{C}$  における  $\text{Tan } \delta$  を測定した。コントロールゴム組成物を 100 とした場合の指数を示し、数値が小さいほど低  $\text{Tan } \delta$  (低発熱性) であることを示す。ここで、コントロールゴム組成物は、第 2 表では比較例 1、第 3 表では比較例 4、第 4 表では比較例 8、第 5 表では比較例 9 を用いた。評価結果を第 2 表～第 5 表に示す。

## (2) 耐摩耗性

ランボン摩耗試験機を用い、摩耗損失量を測定し以下の式により算出した。  
耐摩耗性 = [ (比較例 1 のゴム組成物試験片の重量損失) / (供試験片の重量損失) ]  $\times 100$

すなわち、コントロールゴム組成物を 100 としたときの供試験片の摩耗のしにくさを示し、数字が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。ここで、コントロールゴム組成物は、 $\text{Tan } \delta$  同様、第 2 表では比較例 1、第 3 表では比較例 4、第 4 表では比較例 8、第 5 表では比較例 9 を用いた。評価結果を第 2 表～第 5 表に示す。

## (3) アセトン・クロロフォルム抽出法

JISK6350 に準拠した。評価結果を第 2 表～第 5 表に示す。

## 【0034】

製造例 1. (重合体 A の製造方法) 無変性 H-H

乾燥し、窒素置換された内容積約  $900\text{ ml}$  の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン  $283\text{ g}$ 、1, 3 ブタジエンモノマー  $50\text{ g}$ 、2, 2-ジテトラヒドロプリルプロパン  $0.0057\text{ mmol}$  をシクロヘキサン溶液として注入し、これに  $0.57\text{ mmol}$  の  $n$ -ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備え



た 50℃ 温水浴中で 4.5 時間重合を行った。重合添加率はほぼ 100%であった。この重合系にさらに、2,6-ジ-tert-ブチルパラクレゾール (BHT) のイソプロパノール 5% 溶液 0.5 ml を加えて反応停止をおこない、さらに、常法に従い乾燥することによりポリマー A を得た。ブタジエン部のビニル結合量 14%、カップリング効率は 0% であった。

### 【0035】

重合例 2. (重合体 B の製造方法) 変性 N-H

乾燥し、窒素置換された内容積約 900 ml の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン 283 g、1,3-ブタジエンモノマー 50 g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン 0.0057 mmol およびヘキサメチレンイミン 0.513 mmol をそれぞれシクロヘキサン溶液として注入し、これに 0.57 mmol の n-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備えた 50℃ 温水浴中で 4.5 時間重合を行った。重合添加率はほぼ 100% であった。この重合系にさらに、2,6-ジ-tert-ブチルパラクレゾール (BHT) のイソプロパノール 5% 溶液 0.5 ml を加えて反応停止をおこない、さらに、常法に従い乾燥することによりポリマー B を得た。ブタジエン部のビニル結合量 14%、カップリング効率は 1% であった。

### 【0036】

重合例 3. (重合体 C の製造方法) 変性 H-Sn

乾燥し、窒素置換された内容積約 900 ml の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン 283 g、1,3-ブタジエンモノマー 50 g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン 0.0057 mmol をシクロヘキサン溶液として注入し、これに 0.57 mmol の n-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備えた 50℃ 温水浴中で 4.5 時間重合を行った。重合添加率はほぼ 100% であった。この重合系に四塩化錫 0.100 mmol をシクロヘキサン溶液として加え 50℃ において 30 分攪拌した。その後さらに、2,6-ジ-tert-ブチルパラクレゾール (BHT) のイソプロパノール 5% 溶液 0.5 ml を加えて反応停止をおこない、さらに、常法に従い乾燥することによりポリマー C を得た。ブタジエン部のビニル結合量 14%、カップリング効率は 69% であった。



## 【0037】

重合例 4. (重合体 D の製造方法) 変性 N-S n

乾燥し、窒素置換された内容積約 900 ml の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン 283 g、1, 3 ブタジエンモノマー 50 g、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン 0.0057 mmol、およびヘキサメチレンイミン 0.513 mmol をそれぞれシクロヘキサン溶液として注入し、これに 0.57 mmol の n-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備えた 50℃ 温水浴中で 4.5 時間重合を行った。重合添加率はほぼ 100% であった。この重合系に四塩化錫 0.100 mmol をシクロヘキサン溶液として加え

50℃ において 30 分攪拌した。その後さらに、2, 6-ジ-tert-ブチルパラクレゾール (BHT) のイソプロパノール 5% 溶液 0.5 ml を加えて反応停止をおこない、さらに、常法に従い乾燥することによりポリマー D を得た。ブタジエン部のビニル結合量 14%、カップリング効率は 65% であった。

## 【0038】

【表 1】

第 1 表

重合体	A	B	C	D	E
ビニル結合量 (%)	14	14	14	14	2
ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> )	-95	-95	-95	-95	-104
カップリング効率 (%)	0	1	69	59	0

## 【0039】



【表 2】

第 2 表

	比較例 1	実施例 1	比較例 2	実施例 2	比較例 3
天然ゴム	50	50	50	50	50
(ポリブタジエンゴム)					
ポリマー A	50	50			
ポリマー B			50		
ポリマー C				50	
ポリマー D					50
ポリマー E					
カーボンブラック	50	50	50	50	50
軟化剤 A	0	0	0	0	0
軟化剤 B	0	0	0	0	0
ステアリン酸	2	2	2	2	2
老化防止剤 6 c	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
促進剤 CZ	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
硫黄	1	1	1	1	1
PCA 量	0	0	0	0	0
Tan δ	100	83	95	70	107
未変性対比向上幅	0	17	5	30	-7
耐摩耗性	100	109	104	112	129
アセトンクロロホルム抽出分(%)	4	4	4	4	4

## 【0040】

\* 1. ポリマー E: 高シスーポリブタジエン、宇部興産 (株) 社製、商品名 [150L]

\* 2. ISAFカーボンブラック: ( $N_2SA: 111m^2/g$ )

\* 3. 軟化剤: PCA含有量 21.4 質量%

\* 4. 軟化剤: PCA含有量 2.5 質量%

\* 5. 老化防止剤 6C: N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

\* 6. 促進剤 CZ: N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

注) 第 2 表中のカーボンブラック、軟化剤、ステアリン酸、老化防止剤、亜鉛華、促進剤及び硫黄のそれぞれの欄に記載されている数値は、ゴム成分 100 質量



部に対する質量部の値。

#### 【0041】

比較例 1～3 及び実施例 1～2

第 2 表～第 5 表に示す種類と量からなるゴム成分 100 質量部に対し、カーボンプラック、軟化剤、ステアリン酸、老化防止剤 6 C、亜鉛華、加硫促進剤 CZ、硫黄を配合してゴム組成物を調製した。

これらの未加硫ゴム組成物を 150℃で 30 分間加硫して得た加硫ゴム組成物について、発熱性能、耐摩耗性、アセトン・クロロフォルム抽出量について前記の方法により評価した。

#### 【0042】

第 2 表に示すように、ゴム組成物中に少なくとも一つ特定の amino 基からなる官能基を有する低シスーポリブタジエンゴム（実施例 1）及び特定の amino 基からなる官能基と錫—炭素結合を分子末端又は鎖中に有する多官能性低シスーポリブタジエンゴム（実施例 2）と充填剤として高級カーボンプラックを配合することにより未変性の低シスーポリブタジエンゴムに比べ耐摩耗性を改良し、特に、低発熱性が大幅に改良されており、特に実施例 2 の改良効果は優れている。

#### 【0043】



【表 3】

第3表

	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
天然ゴム	50	50	50	50
(ポリブタジエンゴム)				
ポリマー A	50			
ポリマー B		50		
ポリマー C			50	
ポリマー D				50
カーボンブラック	50	50	50	50
軟化剤 A	10	10	10	10
軟化剤 B	0	0	0	0
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤 6c	1.5	1.5	1.5	1.5
亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5
促進剤 CZ	1.4	1.4	1.4	1.4
硫黄	1	1	1	1
PCA量 (質量部)	2.1	2.1	2.1	2.1
Tan $\delta$	100	94	97	78
未変性対比向上幅	0	6	3	22
耐摩耗性	100	103	103	109
アセトンクロロホルム抽出分(%)	9	9	9	9

【0044】

比較例 4～7

上記比較例は、第2表に記載されているゴム組成物に対して、さらにPCAを2.1質量部（軟化剤Aを10重量部）配合したものであり、第3表に示すように軟化剤の添加によりTan  $\delta$ を下げる効果が薄れていることがわかる。

【0045】



【表 4】

第4表

	比較例 1	実施例 1	比較例 8	実施例 3
天然ゴム	50	50	50	50
(ポリブタジエンゴム)				
ポリマー A	50		50	
ポリマー B		50		50
カーボンブラック	50	50	50	50
軟化剤 A	0	0	3.5	3.5
軟化剤 B	0	0	0	0
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤 6c	1.5	1.5	1.5	1.5
亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5
促進剤 CZ	1.4	1.4	1.4	1.4
硫黄	1	1	1	1
PCA量 (質量部)	0	0	0.75	0.75
Tan δ	100	83	100	84
未変性対比向上幅	0	17	0	16
耐摩耗性	100	109	100	107
アセトンクロロホルム抽出分(%)	4	4	6	6

【0046】



【表 5】

第5表

	比較例 1	実施例 1	比較例 9	実施例 4
天然ゴム	50	50	50	50
(ポリブタジエンゴム)				
ポリマー A	50		50	
ポリマー B		50		50
カーボンブラック	50	50	50	50
軟化剤 A	0	0	0	0
軟化剤 B	0	0	10	10
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤 6c	1.5	1.5	1.5	1.5
亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5
促進剤 CZ	1.4	1.4	1.4	1.4
硫黄	1	1	1	1
PCA量 (質量部)	0	0	0.25	0.25
Tan $\delta$	100	83	100	83
未変性対比向上幅	0	17	0	17
耐摩耗性	100	109	100	104
アセトン-クロロホルム抽出分(%)	4	4	9	9

## 【0047】

比較例 8～9 及び実施例 3～4

第4表、第5表に示すように、Tan  $\delta$ を下げる効果については、PCAの配合量が1.0質量部未満の場合は、ほとんど遜色がないことがわかる。

## 【0048】

## 【発明の効果】

本発明のゴム組成物は、重合体の末端にアミノ基からなる官能基、さらに、重合体の分子鎖中または末端に、アミノ基とは異なる錫-炭素結合を有する、多官能性変性ポリブタジエンを用いることで高級カーボンブラックとの親和性を高め、さらにPCA含有量の低い軟化剤と組み合わせることでカーボンブラックの分散を改良し、優れた低発熱性と耐摩耗性の両立を図ることができる。

特に、上記ゴム組成物をトレッド部に適用することで発熱性に優れ、耐摩耗性の向上した重荷重用タイヤを提供することができる。







【書類名】

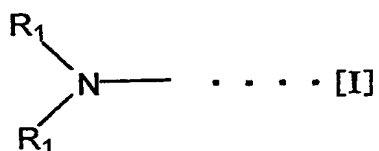
## 要約書

### 【要約】

【課題】 カーボンブラックとの相互作用を高め、良好な耐摩耗性を有すると共に、特に優れた低発熱性（低ヒステリシスロス性）を有するゴム組成物を与える変性共役ジエン系重合体用いた上記特性を有するゴム組成物及びタイヤ、特に、重荷重用タイヤを提供することを目的とすること。

【解決手段】 (A) 一般式 [I]

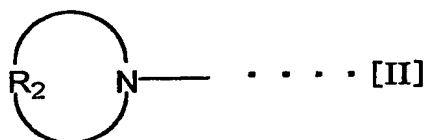
【化 1 3】



(式中、各々のR<sub>1</sub>は、1～12の炭素原子を有するアルキルなどを示す。)

で表されるジアルキル又はジシクロアルキルアミノ基または一般式 [II]

【化 1 4】



(式中、R<sub>2</sub>は、3～16のメチレン基を有するアルキレン基などを示す。)

で表される環状アミノ基からなる群からなる少なくとも一種の官能基を有するポリマー鎖を含む共役ジエン系重合体を10質量%以上含むゴム成分100質量部に対して、(B)カーボンブラックを20質量部以上および(C)多環芳香族化合物(PCA)が、1.0質量部以下であることを特徴とするゴム組成物である。

【選択図】 なし



特願 2003-090119

出願人履歴情報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名

株式会社ブリヂストン